

66 Rec'd PCT/PTC 18 JAN 1995

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

#3

08/362,547

PCT/EP 93 / 01651



PRIORITY DOCUMENT

Bescheinigung

REC'D 11 AUG 1993

WIPO PCT

Die Bayer Aktiengesellschaft in 5090 Leverkusen hat
eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von harten
Urethangruppen und überwiegend Isocyanurat-
gruppen aufweisenden Schaumstoffen"

am 9. Juli 1992 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wie-
dergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentan-
meldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die
Symbole C 08 G 18/65, C 08 G 18/08, C 08 L 75/04,
C 08 J 9/14 und C 08 K 5/01 der Internationalen Patent-
klassifikation erhalten.

München, den 7. Juli 1993

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Moget

en: P 42 22 519.1

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patente Konzern GM-klu/c

10

Verfahren zur Herstellung von harten Urethangruppen und
überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaum-
stoffen

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
Herstellung flammgeschützter, FCKW-freier Polyiso-
cyanurat-Hartschaumstoffe.

20

Die Herstellung von halogenfreien Polyisocyanurat-Hart-
schäumen unter Verwendung von Wasser und Kohlenwasser-
stoffen als Treibmittel ist bekannt. Die Verwendung von
Wasser als Treibmittel hat den Nachteil, daß durch die
25 Bildung von Polyharnstoff-Strukturen (als Folge der
Reaktion von Isocyanat mit Wasser, unter Freisetzung von
Kohlendioxid) die Oberfläche der Schaumstoffe versprödet
(Oberflächensprödigkeit), wodurch die Haftung zwischen
Schaumstoff und Deckschicht negativ beeinflußt wird.

30

Durch die alleinige Verwendung von Kohlenwasserstoffen
als Treibmittel wird andererseits die Oberflächen-
sprödigkeit zwar verhindert, zum Erhalt der Flamm-
widrigkeit muß jedoch der Anteil an Flammschutzmitteln,

35

die üblicherweise als Weichmacher wirken, erhöht werden,
5 so daß rein Kohlenwasserstoff-getriebene Hartschaumstoffe
im allgemeinen nicht dimensionsstabil sind und
Schrumpf/Schwund zeigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch die
10 Verwendung von Polyolen mit verzweigten Ketten rein Kohlenwasserstoff-getriebene Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe - ohne die geforderte Flammwidrigkeit negativ zu beeinflussen - nicht schrumpfen.

15 Unter "verzweigte" Ketten sollen lineare Ketten verstanden werden, von denen eine oder mehrere Seitenketten ausgehen, wobei sowohl in der linearen Kette sowie in der Seitenkette neben Kohlenstoffatomen auch Heteroatome
20 enthalten sein können. Diese Definition umfaßt auch lineare Ketten, welche Methyl-Substituenten aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von harten Urethangruppen und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen durch Umsetzung von
25

- 1) Polyisocyanaten mit
- 2) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive
30 Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 400 bis 10 000 in Gegenwart von
- 3) organischen Treibmitteln und von
- 35 4) Flammschutzmitteln sowie von

5) Verbindung n mit mindestens zwei gegenüber Iso-
5 cyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und
einem Molekulargewicht von 32 bis 399 als Vernetzer
und gegebenenfalls in Gegenwart von

6) an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen,
10

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2) verzweigte
Ketten aufweist und, daß man sie, das Flammenschutzmittel
4) und die Vernetzerkomponente 5) als Formulierung ein-
setzt, in der

15

die Komponente 2) in einer Menge von 30 bis 90 Gew.-Tei-
len,

20

die Komponente 4) in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-Tei-
len und

die Komponente 5) in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-Tei-
len

25

enthalten ist, wobei sich die Gew.-Teile dieser Kompo-
nenten zu 100 ergänzen, und daß die Umsetzung in einem
Kennzahlbereich von 200 - 600 durchgeführt wird.

30

Erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß

- als organisches Treibmittel C_1 - C_6 -Kohlenwasserstof-
fe verwendet werden,

35

- als organisches Treibmittel Pentan verwendet wird,

- 5 n 2 bis 4, vorzugsweise 2, und
- 10 Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen bedeuten,
- 15 z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 2 832 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.
- 20 Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende
- 25 Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche
- 30 modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.
- 35

2. Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit
5 mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktions-
fähigen Wasserstoffatomen und einem Molekularge-
wicht in der Regel von 400 bis 10 000, die ver-
zweigte Molekularketten aufweisen. Hierunter ver-
steht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder
10 Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen, vor-
zugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen,
insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende
Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht
1000 bis 8000, vorzugsweise 2000 bis 4000, z.B.
15 derartige, mindestens 2, in der Regel 2 bis 8,
vorzugsweise 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende
Verbindungen, wie sie für die Herstellung von homo-
genen und von zellförmigen Polyurethanen an sich
bekannt sind und wie sie z.B. in der DE-OS
20 2 832 253, Seiten 11 bis 18, beschrieben werden.

Vorzugsweise enthält diese Ausgangskomponente bis
zu 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung, an Poly-
ester.

- 25 3. Als Treibmittel werden organische Treibmittel,
vorzugsweise C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, besonders
bevorzugt Pentan, verwendet, speziell n- und/oder
Isopentan, ferner Cyclopentan und seine Gemische
30 mit n- und/oder Isopentan.
4. Als Flammenschutzmittel werden an sich bekannte
Flammenschutzmittel, vorzugsweise bei 20° C flüssige
Produkte, verwendet.

35

5. Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit
5 mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktions-
fähigen Wasserstoffatomen und einem Molekularge-
wicht von 32 bis 399. Auch in diesem Fall versteht
man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen
10 und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen auf-
weisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen
und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die
als Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen
weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4,
15 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoff-
atome auf. Beispiele hierfür werden in der DE-OS
2 832 253, Seiten 19 bis 20, beschrieben.

6. Gegebenenfalls mitverwendet werden an sich bekannte
20 Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und
Schaumstabilisatoren. Als Emulgatoren sind solche
auf Basis alkoxilierter Fettsäuren und höherer
Alkohole bevorzugt.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyether-
25 siloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage.
Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß
ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit
einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige
Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748,
30 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Auch die aus der
Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren wie
tert.-Amine und/oder metallorganische Verbindungen
können mitverwendet werden.

35

Auch Reaktionsverzögerer, z.B. saure reagierende Stoffe
5 wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner
Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder
Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente
oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs-
und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch
10 und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füll-
stoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlamm-
kreide, können mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß
15 mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und
Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsver-
zögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen,
Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungi-
statisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie
20 Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser
Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII,
herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Ver-
lag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113,
beschrieben.

25

Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem
an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerver-
30 fahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung
gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen
bedient, z.B. solche, die in der US-PS 2 764 565 be-
schrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungsein-
richtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen,

35

5 w rden im Kunststoff-Handbuch, Band VIII, herausgegeben
von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München
1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Erfindungsgemäß wird im Kennzahlbereich von 200 - 600,
vorzugsweise 250 - 450 gearbeitet.

10

Bei der Schaumherstellung kann erfindungsgemäß die Ver-
schäumung auch in geschlossenen Formen durchgeführt
werden. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form
eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B.

15 Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage.

In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch
auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann
dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner
20 Oberfläche Zellstruktur aufweist. Sie kann aber auch so
durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut
und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann
man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die
Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt,
25 daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt.
Man kann aber auch so arbeiten, daß man schäumfähiges
Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfül-
lung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im
letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" ge-
30 arbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus
den US-PS 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich be-
kannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitver-

35

5 w ndet. Man kann ab r auch sogenannte "innere Trenn-
mittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trenn-
mitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den DE-OS 2 121 670
und 2 307 589 bekanntgeworden sind.

10 Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch
Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Dop-
peltransportbandverfahren hergestellt werden.

15 Die nach der Erfindung erhältlichen Hartschaumstoffe
finden dort Anwendung, wo erhöhte Flammwidrigkeit er-
forderlich ist, wie z.B. im Bauwesen, für die Isolie-
rung des Motorbereichs von Last- und Personenkraftwagen,
als Beschichtungsstoffe mit erhöhter Flammwidrigkeit und
zur flächigen Isolierung von Motorhauben als Schall-
schutz.

20

25

30

35

Ausführungsbeispi 1

5

Ausgangsprodukte

Polyol A (Vergleich):

10

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

15

100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 198 bestehend aus:

20

45 Gew.-Teilen eines Polyethers mit der OH-Zahl 185, hergestellt durch Umsetzung von Ethylenglykol mit Ethylenoxid

25

8 Gew.-Teilen Diethylenglykol mit der OH-Zahl 1060

5 Gew.-Teilen eines Polyesters, hergestellt durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Benzylalkohol und Butanol.

30

27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammschutzmittels Disflamoll® DPK (Ciba Geigy Plastics and Additives Co.)

35

15 Gew.-Teilen eines Polyesters mit der OH-Zahl 200, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure und Phthalsäureanhydrid mit Diethylenglykol

5 Polyol B (erfindungsgemäß):

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

10

100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 168 bestehend aus:

15 27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammenschutzmittels Disflamoll® DPK (Ciby Geigy Plastics and Additives Co.)

20 12 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 880, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid

25 50,5 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 45, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid und Ethylenoxid.

30 10,5 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 380, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid

35

5 Polyol C (erfindungsgemäß):

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

10 100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 212 bestehend aus:

27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammenschutzmittels
Disflamoll[®] DPK (Ciba Geigy Plastics and Additives
15 Co.)

13 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 880,
hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan
mit Propylenoxid

20

40 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 56, hergestellt durch Umsetzung von Propylenglykol mit Propylenoxid

25

10 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 380,
hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan
mit Propylenoxid

30

10 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 370, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Ölsäure und Trimethylolpropan

35

5 Polyol D (erfindungsgemäß):

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

10 100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 215 bestehend aus:

27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammschutzmittels DEEP (Diethylethylphosphonat)

15

13 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 370, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Ölsäure und Trimethylolpropan

20 10 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 880, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid

25 25 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 210, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Glycerin und Propylenglykol

30 20 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 56, hergestellt durch Umsetzung von Propylenglykol mit Propylenoxid

35 5 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 300, hergestellt durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Diethylenglykol und Ethylenoxid

Tabelle 1 (Vergleich)

5

Rezeptur in Gew.-Teilen

Vergleichsbeispiele		1	2
10	Polyol A	98	98
	Dimethylcyclohexylamin	0,14	0,18
	Kaliumacetat-Lösung (1)	0,54	0,7
	Cyclopentan	8	12,5
	Stabilisator B1605 (Bayer AG)	2	2
15	Polyisocyanat (Roh-MDI, Desmodur [®] 44V20, Bayer AG)	103	166

	Kennzahl	219	351
20	Rohdichte [kg/m ³]	42	39
	Haftung der Papierdeckschicht nach 24 Stunden	gut	gut
25	Ø Flammhöhe im Kleinbrennertest DIN 4102 [mm]	130	120
	Klassifizierung nach DIN 4102	B2	B2
30	Dimensionsstabilität	Schrumpf (weniger)	Schrumpf
	Oberflächensprödigkeit	keine	keine

(1) 25%ige Lösung in Diethylenglykol

35

Le A 29 111

Die Ergebnisse in der Tabelle 1 zeigen, daß durch die
5 alleinige Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Treib-
mittel bei der Verschäumung von Polyolen mit unverzweig-
ten Molekülketten mit Polyisocyanaten zu Polyisocyanu-
ratschaumstoffen die Oberflächensprödigkeit vollständig
beseitigt werden kann, die Schäume jedoch nicht dimen-
10 sionsstabil sind.

15

20

25

30

35

Tabelle 2 (erfindungsgemäß):

Rezeptur in Gew.-Teilen

Beispiele	1	2	3	4	5 (Vergleich)
Polyol D	-	-	-	98	-
Polyol C	-	-	98	-	98
Polyol B	98	98	-	-	-
Dimethylcyclohexylamin	0,36	0,45	0,36	0,36	0,36
Kaliumacetat-Lösung (1)	1,4	1,75	1,4	1,4	1,2
Stabilisator B1605 (Bayer AG)	2	2	2	2	2
Cyclopentan	8	12,5	8,5	8,0	6,5
Polyisocyanat (Roh-MDI,	103	166	116	105	70
Desmodur® 44V20 (Bayer AG)					

Kennzahl	244	392	223	200	142
Rohdichte [kg/m³]	42	39	42	42	42
Haftung der Papierdeckschicht nach 24 Stunden	gut	gut	gut	gut	gut
Ø Flammenhöhe im Kleinbrenner- test DIN 4102 [mm]	135	135	130	135	140
Klassifizierung nach DIN 4102	B2	B2	B2	B2	B2
Dimensionsstabilität	kein Schrumpf	kein Schrumpf	kein Schrumpf	nahezu kein Schrumpf	Schrumpf
Oberflächenprödigkeit	keine	keine	keine	keine	keine

(1) 25%ige Lösung in Diethylenglykol

5 Die Ergebnisse der Beispiele 1-4 in der Tabelle 2
zeigen, daß die erfindungsgemäßen Polyole bei der Ver-
schäumung mit Cyclopentan die Brandklasse B2 nach
DIN 4102 erreichen und dimensionsstabil sind. Das Bei-
spiel 5 in der Tabelle zeigt, daß Kennzahlen oberhalb
10 von 200 anzuwenden sind.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von harten Urethangruppen und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen durch Umsetzung von

10

1) Polyisocyanaten mit

2) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 400 bis 10000 in Gegenwart von

15

3) organischen Treibmitteln und von

4) Flammenschutzmitteln sowie von

20

5) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399 als Vernetzer und gegebenenfalls in Gegenwart von

25

6) an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2) verzweigte Ketten aufweist und daß man sie, das Flammschutzmittel 4) und die Vernetzerkomponente 5) als Formulierung einsetzt, in der

30

35

5 die Komponente 2) in einer Menge von 30 bis 90
Gew.-Teilen,

die Komponente 4) in einer Menge von 10 bis 60
Gew.-Teilen und

10 die Komponente 5) in einer Menge von 10 bis 20
Gew.-Teilen

15 enthalten ist, wobei sich die Gew.-Teile dieser
Komponenten zu 100 ergänzen, und daß die Umsetzung
in einem Kennzahlbereich von 200 - 600 durchgeführt
wird.

20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als organisches Treibmittel C_1 - C_6 -Kohlenwasser-
stoffe verwendet werden.

25 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als organisches Treibmittel Pentan
verwendet wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als organisches Treibmittel Cyclo-
pentan verwendet wird.

30 5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als organisches Treibmittel eine
Mischung von 15 - 50 Gew.-% n- und/oder iso-Pentan
und 85 - 50 Gew.-% Cyclopentan verwendet wird.

35

- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Treibmittel Hexan verwendet wird.
- 10 7. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Treibmittel Cyclohexan verwendet wird.
- 15 8. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Treibmittel Gemische von Pentan, Cyclopentan, Hexan und/oder Cyclohexan verwendet werden.

20

25

30

35